

УДК 548.736.398

DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-57-60

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ Cu–Sn–In–Bi–Pb

© 2015 г. О.А. Чикова, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин, К.Ю. Шмакова

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Методом крутильных колебаний изучена температурная зависимость кинематической вязкости сплавов Cu–Sn–In–Bi–Pb эквиатомных составов в интервале 600–1300 °С в режимах нагрева и охлаждения. Обнаружено расхождение температурных зависимостей кинематической вязкости, отвечающих режимам нагрева и охлаждения, а также скачкообразное изменение характеристик вязкого течения (энергии активации вязкого течения и энтропийного множителя в уравнении Аррениуса) в режиме нагрева образца.

Ключевые слова: жидкий сплав, кинематическая вязкость, уравнение Аррениуса, микронеоднородность.

By means of torsional oscillation was studied temperature dependence of kinematic viscosity of equiatomic alloys Cu–Sn–In–Bi–Pb in the range of 600–1300 °C during heating and cooling regimes. There was detected discrepancy of temperature dependence for kinematic viscosity, corresponding to regimes of heating and cooling, as well as stepwise variation of characteristics of viscous flow (activation energy of viscous flow and entropy factor in Arrhenius equation) during sample heating.

Keywords: liquid melt, kinematic viscosity, Arrhenius equation, micro heterogeneity.

Введение

Известно, что при температурах выше ликвидуса в жидких металлических сплавах в течение длительного времени могут существовать неоднородности химического состава, возникающие при плавлении двухфазного твердого образца. Как показывают дифракционные эксперименты, эти неоднородности имеют субмикроскопический масштаб и могут быть представлены в виде дисперсных частиц, которые отличны по элементному составу от остального расплава и существуют благодаря наличию избыточной свободной энергии на их границе.

Для разрушения микронеоднородностей нужны перегревы жидкого металла над линией ликвидус до определенной для каждого состава температуры (назовем ее t^*) или иные энергетические воздействия. После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла.

Экспериментально установлено, что разрушение микронеоднородностей обычно сопровождается аномалиями температурных зависимостей свойств жидкого металла, в частности вязкости. Так, обнаружено расхождение температурных зависимостей кинематической вязкости бинарных металлических расплавов, соответствующих режимам нагрева и последующего охлаждения образца, скачкообразное изменение характеристик вязкого течения (энергии активации вязкого течения и энтропийного множителя в уравнении Аррениуса) в режиме нагрева образца. Температуру t^* , отвечающую необратимому разрушению микронеоднородностей, в этом случае определяли по началу высокотемпературного совпадающего участка политерма нагрева и охлаждения.

В многокомпонентных металлических расплавах также выявлены аномалии аналогичного ха-

Чикова О.А. — докт. техн. наук, профессор кафедры физики Института фундаментального образования УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: chik63@mail.ru.

Цепелев В.С. — докт. техн. наук, профессор, директор Исследовательского центра физики металлических жидкостей Института материаловедения и металлургии УрФУ. E-mail: v.s.isepelev@urfu.ru.

Вьюхин В.В. — ст. науч. сотр. этого Центра. E-mail: v.v.vyukhin@urfu.ru.

Шмакова К.Ю. — канд. техн. наук, доцент кафедры физики Института фундаментального образования УрФУ. E-mail: k.y.shmakova@urfu.ru.

рактера на политермах свойств, которые связывают с многофазностью твердого металла. Среди многокомпонентных сплавов наибольший интерес в последнее время вызывает группа высокоэнтروпийных сплавов [1–3]. Повышенное значение энтропии смешения и пониженный уровень свободной энергии расплава обеспечиваются подбором количества компонентов [4–6].

Энтропия многокомпонентного сплава включает энтропию образования идеального раствора:

$$S_{\text{ид}} = -(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots)k \quad (1)$$

и энтропийную составляющую, связанную со смешением атомов различных размеров. Отсюда было сделано заключение о том, что наибольшей энтропией смешения для данного числа элементов обладают сплавы эквиатомного состава. Различие эффективных диаметров атомов компонентов расплава также имеет существенное значение [6].

Высокая энтропия смешения может стабилизировать образование твердых растворов и предотвратить появление интерметаллических фаз в процессе кристаллизации. После затвердевания указанная особенность сохраняется и обуславливает устойчивость твердого раствора при последующей термической обработке. Повышенные прочностные характеристики обеспечиваются благодаря сильному искажению кристаллической решетки (как правило, ОЦК) из-за различия атомных радиусов элементов. Отсюда высокоэнтропийные сплавы могут обладать повышенной прочностью и термической стабильностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии.

Для достижения высокой энтропии смешения сплав должен состоять из нескольких элементов, взятых в равных атомных долях [4]. Механизм кристаллизации высокоэнтропийных сплавов на сегодняшний день недостаточно ясен и дискуссионен. Известно, что важным фактором для получения высокоэнтропийного сплава является достаточно высокая скорость охлаждения металла в жидком и твердом состояниях, которая не дает возможности развиваться диффузионным процессам, приводящим к образованию химических соединений, т.е. к распаду твердого раствора и, следовательно, к снижению энтропии смешения [1–5]. Известно, что перевод жидкого сплава в однородное состояние при последующих охлаждении и кристаллизации, даже с медленными скоростями, дает эффект, аналогичный высокоскоростной кристаллизации, — в част-

ности, наблюдается аномально высокое пересыщение твердых растворов [7, 8].

Поэтому актуально определить для высокоэнтропийных жидких сплавов температуры T^* , перегрев выше которых переводит их в однородное состояние. В связи с этим в настоящей работе изучена температурная зависимость вязкости (одного из наиболее структурно-чувствительных свойств) жидких высокоэнтропийных сплавов в широком температурном интервале с использованием прецизионной методики.

Материалы и методика эксперимента

Были исследованы температурные зависимости вязкости $\nu(t)$ высокоэнтропийных расплавов системы Cu—Sn—In—Bi—Pb эквиатомных составов, ат. %: Cu—50Sn; Cu—33Sn—33In; Cu—25Sn—25In—25Bi и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb.

Элементы Cu, Sn, In, Bi и Pb — простые металлы с кристаллической решеткой, отличной от ОЦК, с существенным различием атомных радиусов и энтропии в жидком состоянии (табл. 1). Согласно представлениям классической термодинамики, энтропия расплава определяется как

$$S = -(\partial F / \partial T)_V, \quad (2)$$

$$F = \int_V p \Omega d \ln \Omega, \quad (3)$$

где F — энергия Гельмгольца, p — давление, V — объем газа, Ω — объем, приходящийся на один атом. Металлы Cu, Sn, In, Bi и Pb взаимодействуют между собой эвтектически и монотектически [9].

Вязкость измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Измерения проводили в интервале от температуры ликвидус до 1300 °С в режиме изотермических выдержек (не менее 30 мин) со ступенчатыми изменениями температуры по 50 °С. В тех же экспериментах определяли временные зависимости вязкости. При каждой температуре выполняли 20 последовательных отсчетов. Температуру поддерживали на заданном уровне с точностью 1 °С с помощью высокоточного регулятора. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с использованием системы фоторегистрации колебаний. Методика измерений и обработки экспериментальных данных подробно описана в [10–12]. Шихтовыми материалами служили медь (марки Мк00), олово (ОВЧ-000), свинец (ХЧ), вис-

Таблица 1

Структурные и термодинамические характеристики жидких металлов вблизи температуры плавления ($T_{пл}$) [6]

Элемент	$T_{пл}$, К	Структура в твердом состоянии	Радиус первой координационной сферы, нм	Координационное число	Энтродия расплава S/k (опыт)
Cu	1357	ГЦК	0,257	11,3	10,08
Sn	505	ОЦТ	0,323	10,9	4,13
In	429	ГЦТ	0,323	11,6	4,33
Bi	544	Ромбоэдрическая	0,338	8,8	3,70
Pb	613	ГЦК	0,333	10,9	11,07

Таблица 2

Характеристики структурного состояния высокоэнтропийных расплавов системы Cu–Sn–In–Bi–Pb

Расплав (ат.%)	$t_{гом}$, °C	t^* , °C	Δt , °C	$\Delta v/\Delta v_{охл}$, м ² /с ($t = 635$ °C)
Cu–50Sn	985	—	145	1,1/2,7
Cu–33Sn–33In	885	—	200	0,7/2,2
Cu–25Sn–25In–25Bi	885	635	20	0,5/1,4
Cu–20Sn–20In–20Bi–20Pb	1085	635	5	0,8/1,3

мут гранулированный (Ч), индий (Ин-00). Во всех опытах применяли тигли из ВеО. Вязкость измеряли в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па. Систематическая погрешность определения ν составляла 3 %, а случайная, характеризующая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышала 1,5 %.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты вискозиметрического исследования расплавов системы Cu–20Sn–20In–20Bi–20Pb (ат.%) эквипотенциальных составов представлены на рисунке и в табл. 2. Для всех изученных образцов обнаружено расхождение полтерм нагрева и охлаждения (гистерезис). Обращает внимание, что при нагреве расплавов Cu–25Sn–25In–25Bi и Cu–20Sn–20In–20Bi–20Pb до $t^* = 635$ °C происходит резкое изменение характеристик вязкого течения — его энергии активации (E) и энтропийного множителя (A) в уравнении Аррениуса:

$$\nu = A \exp[E/(kT)]. \quad (4)$$

Вязкость можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения расплава. Результаты влияния температуры на вязкость использованы нами для оценки кинетических характеристик вязкого течения расплава. Согласно

теории Эйринга [6], вязкость расплава описывается уравнением

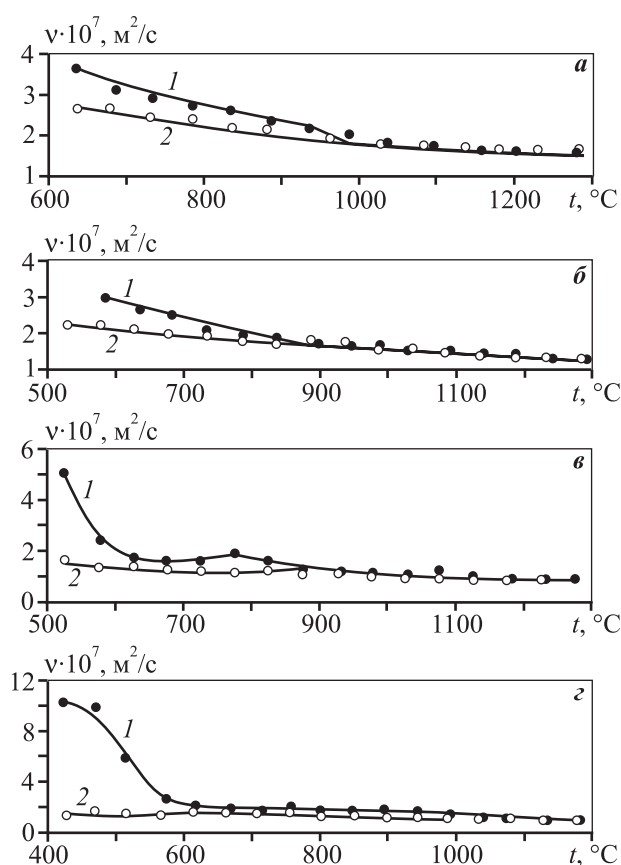
$$\nu = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (5)$$

где h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро, ΔG^\ddagger — свободная энергия активации вязкого течения, μ — молярная масса, ΔH^\ddagger — энтальпия активации вязкого течения, ΔS^\ddagger — энтропия активации вязкого течения, R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Из сравнения уравнений Аррениуса и Эйринга следует, что энтропийный множитель

$$A = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (6)$$

определяется величиной энтропии вязкого течения.

Для расплавов (ат.%) Cu–50Sn и Cu–33Sn–33In зафиксировано существенное переохлаждение после нагрева до 1300 °C: $\Delta t = 145$ и 200 °C соответственно. Интересно отметить, что для всех изученных расплавов значения вязкости в режиме охлаждения оказались меньше, чем при нагреве (см. табл. 2). Наиболее низкий уровень вязкости в режиме охлаждения ($\nu_{охл}$) выявлен для расплавов с большей энтропией: Cu–25Sn–25In–25Bi и Cu–20Sn–20In–20Bi–20Pb (ат.%). Отмеченный факт снижения вязкости расплава, т.е. повышения его жидкотекучести, должен привлечь внимание



Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов (ат.%) Cu—50Sn (а), Cu—33Sn—33In (б), Cu—25Sn—25In—25Bi (в) и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb (г)
1 — нагрев, 2 — охлаждение

производителей припоев. Авторы считают, что наиболее перспективными композициями в этом отношении являются трехкомпонентный Cu—33Sn—33In и четырехкомпонентный Cu—25Sn—25In—25Bi сплавы.

Полученные результаты можно качественно интерпретировать с позиций представлений о метастабильной микрогетерогенности жидких сплавов [8]. Согласно этим представлениям, при переходе через линию ликвидус не образуется сразу же однородный на атомном уровне раствор и микрорасслоенное состояние сохраняется в определенном интервале температур. Судя по ветвлению кривых $\nu(t)$, переход расплава в состояние истинного раствора происходит вблизи точек этого ветвления.

Выводы

1. Проведено вискозиметрическое исследование высокоэнтропийных расплавов системы Cu—Sn—In—Bi—Pb в режимах нагрева и последующего охлаждения образцов.

2. Выявлено расхождение температурных зависимостей кинематической вязкости, отвечающих режимам нагрева и охлаждения. По результатам измерений определены температуры t^* , при нагреве до которых происходит разрушение микрогетерогенностей. Наиболее низкое значение $t^* = 885^\circ\text{C}$ зафиксировано для сплавов Cu—33Sn—33In и Cu—25Sn—25In—25Bi (ат.%).

3. Установлено, что при нагреве расплавов (ат.%) Cu—25Sn—25In—25Bi и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb до температуры $t^* = 635^\circ\text{C}$ происходит резкое изменение характеристик вязкого течения — его энергии активации и энтропийного множителя в уравнении Аррениуса.

4. Обнаружено, что для всех изученных расплавов значения вязкости в режиме охлаждения оказались ниже зафиксированных при нагреве. Наименьшие значения вязкости в режиме охлаждения наблюдались для расплавов с большей энтропией: Cu—25Sn—25In—25Bi и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb (ат.%).

Литература

1. Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tsung Shun et al. // Mater. Lett. 2007. Vol. 61, № 1. P. 1.
2. Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y. et al. // Intermetallics. 2007. Vol. 3. P. 357.
3. Chung-Jin Tong, Yu-Liang Chen, Swe-Kai Chen et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2005. Vol. 36A, № 4. P. 881.
4. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. и др. // Композиты и наноматериалы. 2011. № 2. С. 5.
5. Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, вып. 13. С. 41.
6. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988.
7. Баум Б.А. Металлические жидкости. М.: Наука, 1979.
8. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лакишева. М.: Машиностроение, 1996.
10. Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Кушнир М.Н. и др. // Завод. лаб. 1980. № 10. С. 19.
11. Пат. 2386948 (РФ) Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. 2010.
12. Пат. 104721 (РФ) Устройство для исследования высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. 2011.